

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206330

(P 2 0 0 3 - 2 0 6 3 3 0 A)

(43) 公開日 平成15年 7 月22日 (2003. 7. 22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C08G 18/42		C08G 18/42	F 4J034
18/00		18/00	H
//(C08G 18/00		C08G101:00	
101:00)			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2002-5966 (P 2002-5966)

(22) 出願日 平成14年 1 月15日 (2002. 1. 15)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号

(72) 発明者 小田 善之

大阪府堺市深井済水町2115-6

(72) 発明者 榎本 雅也

大阪府堺市鳳中町10-12-3, 203

(72) 発明者 榎葉 泰志

大阪府貝塚市地藏堂53-5-1, 508

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォーム

(57) 【要約】

【課題】 H F C 発泡の硬質ポリウレタンフォームであって、脆性の増大による自己接着性の低下の問題のないポリウレタンフォーム、特に高難燃性ポリウレタンフォームを提供する。

【解決手段】 ポリエステルポリオールを含むポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とをハイドロフルオロカーボンを含む発泡剤の存在下に反応させてなる硬質ポリウレタンフォームにおいて、該ポリエステルポリオールがアジピン酸を含む多塩基酸と多価アルコールとからなるものであることを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルポリオールを含むポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とをヒドロフルオロカーボンを含む発泡剤の存在下に反応させてなる硬質ポリウレタンフォームにおいて、該ポリエステルポリオールがアジピン酸を含む多塩基酸と多価アルコールとからなるものであることを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項 2】 ポリエステルポリオールがポリヒドロキシ化合物中に 4 0 重量%以上含まれ、且つ該ポリエステルポリオール中のベンゼン環濃度が 2.7 mol/kg 以下である請求項 1 記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項 3】 ポリエステルポリオールを構成する全ての多塩基酸成分の内にアジピン酸及びテレフタル酸、又は、アジピン酸及びイソフタル酸、又は、アジピン酸及びテレフタル酸及びイソフタル酸が含まれる請求項 1 又は 2 記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項 4】 ポリエステルポリオールの水酸基価が $150 \sim 450 \text{ mg KOH/g}$ である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として断熱材等として使用される難燃性に優れた硬質ポリウレタンフォームに関するものであり、更に詳しくは、発泡剤としてオゾン層を破壊しないヒドロフルオロカーボン（HFC）を用いて、難燃性を低下させずに、脆性の増大による自己接着性低下の問題のない硬質ウレタンフォームに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、断熱特性の優れた硬質ポリウレタンフォームを製造する方法として、発泡剤としてトリクロロフルオロメタン（CFC-11）や 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC-141b）を用いる方法が公知である。しかし、近年の環境保護の観点からオゾン層破壊物質である CFC-11 の使用が禁止され、HCFC-141b についても微弱ではあるがオゾン層を破壊するため、2003 年末で使用禁止が予定されている。そのため、HCFC-141b の次なる発泡剤として、オゾン層を全く破壊しないヒドロフルオロカーボン（HFC）、例えば HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-134a など）を使用する技術が近年提案されている（特許第 2901682 号）。一方、ウレタン樹脂材料の面については、難燃性に優れた硬質ポリウレタンフォームについて、原料のポリオールとしてフタル酸系ポリエステルポリオールを用いてウレタンフォームを製造する方法（特開平 9-316158、特開平 9-316159）やフタル酸ポリエステルポリオールとビスフェノール A のアルキレンオキサイドを併用してウレタンフォームを製造する方法（特

開平 9-328530）が提案されている。しかしながら、HFC を発泡剤として用い、高難燃性ポリウレタンフォームを得ようと、上記の様にポリオール成分としてフタル酸系ポリエステルポリオールを用いると、HFC がポリオールやイソシアネートに対する溶解性が低い為、可塑性の低いフォームが形成され、脆性の増大による自己接着性が低下する問題が発生する。この問題を改良する方法としては、活性水素の数が 0 又は 1 の化合物をポリオール成分中に多く配合する方法（特開 2000-281741）が提案されているが、活性水素の数が 0 又は 1 の化合物をポリオール成分中に多く配合すると、強度の低下をまねき、寸法安定性に劣ったり、更にはコストが上昇するといった問題が新たに発生する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、HFC 発泡の硬質ポリウレタンフォームであって、脆性の増大による自己接着性の低下の問題のないポリウレタンフォーム、特に高難燃性ポリウレタンフォームを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく、ポリエステルポリオールの組成に着目して鋭意研究した結果、ポリヒドロキシ化合物にアジピン酸を含んだ多塩基酸からなるポリエステルポリオールを用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、ポリエステルポリオールを含むポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物をヒドロフルオロカーボンを含む発泡剤の存在下に反応させてなる硬質ポリウレタンフォームにおいて、該ポリエステルポリオールがアジピン酸を含む多塩基酸と多価アルコールとからなるものであることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームに関する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について更に詳細に説明する。本発明について、概略を述べれば、ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物をヒドロフルオロカーボン（以下、HFC という）を含む発泡剤、触媒、整泡剤の存在下に反応させてなる硬質ポリウレタンフォームにおいて、アジピン酸を含む多塩基酸と多価アルコールとからなるポリエステルポリオールを用い、好ましくは、ポリエステルポリオールの含有量がヒドロキシ化合物中に 40 重量%以上含まれ、またポリエステルポリオール中のベンゼン環濃度が 2.7 mol/kg 以下であることを特徴とするものである。更に好ましくは、ポリエステルポリオールを構成する全ての多塩基酸成分の内にアジピン酸及びテレフタル酸、又は、アジピン酸及びイソフタル酸、又は、アジピン酸及びテレフタル酸及びイソフタル酸が含まれることを特徴とし、更に好ましくは、ポリエステルポリオールの水酸基価

が150~450mg KOH/gであることを特徴としている。

【0006】本発明でのポリエステルポリオールとは、アジピン酸を含む多塩基酸と多価アルコールとからなるポリエステルポリオールである。アジピン酸を含む多塩基酸とは、アジピン酸が含まれることが必須であるが、アジピン酸以外の多塩基酸としては、脂肪族多塩基酸のシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マレイン酸等が挙げられる。又、芳香族多塩基酸のオルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びその無水物、トリメリット酸、ジメチルフタレート等の誘導体等が挙げられる。このうち、アジピン酸以外は、難燃性の観点から、テレフタル酸とイソフタル酸が好適に用いられる。

【0007】また、上記多価アルコールとしては、脂肪族多価アルコールのエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ジプロピレングリコール、2メチル-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の2官能性アルコールやグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多官能性アルコールが挙げられる。又、芳香族多価アルコールのフェノールやビスフェノールA、ビスフェノールS等のベンゼン環含有ヒドロキシ化合物、又はそれら誘導体化合物、若しくは水酸基にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを1~数mol開環付加重合させた化合物（即ちアルキレンオキサイド付加物）、フェノール類とアルデヒド類を反応させたベンジリックエーテル誘導体化合物及びそのアルキレンオキサイド付加物、フェノール類及びアルデヒド類及びアミン類を反応させたマンニヒ化合物及びそのアルキレンオキサイド付加物、芳香族ポリエステルポリオール等も挙げられる。このうち、ポリエステルポリオールの粘度を低くする観点から、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが好適に用いられる。

【0008】本発明で使用されるポリエステルポリオールとしては、上記のアジピン酸を含むポリエステルポリオールのみでもよいが、それにアジピン酸を含まないポリエステルポリオールをブレンドしたものでも使用できる。このブレンドの場合も含めて、ポリエステルポリオールの含有量がヒドロキシ化合物中に好ましくは40重量%以上、より好ましくは50~80重量%である。また、本発明でのポリエステルポリオールには、構成する全ての多塩基酸成分の内にアジピン酸及びテレフタル酸、又は、アジピン酸及びイソフタル酸、又は、アジピン酸及びテレフタル酸及びイソフタル酸が含まれることが好ましく、特にポリエステルポリオール中のベンゼン

環濃度が好ましくは2.7mol/kg以下、より好ましくは0.9~2.4mol/kgになるように、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸の構成比及び多価アルコール及びポリエステルポリオールの分子量（水酸基価）を決定することが望ましい。該ベンゼン環濃度が2.7mol/kg以下であれば、脆性がより小さくなり好ましい。また、ポリエステルポリオールの総水酸基価は150~450mg KOH/gが好ましい。尚、上記ベンゼン環濃度は、ポリエステル合成時の仕込み量から計算することができる。

【0009】他のポリエステルポリオールとしては、多価アルコールやポリエステルポリオールにラクトン類を付加重合して得られるポリオールも用いることができる。

【0010】これらのポリエステルポリオールの合成は通常の公知の方法に従って行うことができる。

【0011】上記ポリエステルポリオール以外にも通常のポリヒドロキシ化合物を併用することが可能で、かかるポリヒドロキシ化合物としては各種の公知の硬質ウレタン用ポリオールが挙げられる。例えば、硬質ウレタン用ポリオールとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 3, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュークロス、ビスフェノールA、ノボラック等の多価アルコール類、及び/又はこれらのポリヒドロキシ化合物にアルキレンオキサイドを付加重合させた水酸基価100~800mg KOH/gのポリエーテルポリオールがある。また、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、エチレンジアミン、ジエレントリアミン、トリエチレントトラミン、トルエンジアミン等活性水素を2個以上含有する化合物および/又はこれらのアミン類に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を付加重合させた水酸基価100~800mg KOH/gのポリエーテルポリオールおよびポリテトラメチレングリコールも使用できる。

【0012】本発明で使用し得るポリイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではなく、2, 4-トリレンジイソシアネートもしくは、2, 6-トリレンジイソシアネート又はこれらの混合物、m-もしくはp-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-

ービフェニレンジイソシアネートまたは1,5ナフタレンジイソシアネート、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート(クルードMDI)及びジフェニルメタンジイソシアネートの各種誘導体を用いることができる。このうち、安全性、コスト、取り扱い性(液状でハンドリングに優れる)から粗製ジフェニルメタンジイソシアネート(クルードMDI)が好適に用いられる。

【0013】尚、本発明でのポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物との量的な比率、即ちNCO/OH比(モル比)は、特に限定するものではなく、0.8~4.0まで自由に選定でき、三量化触媒によるイソシアヌレート化も行える。その比は、好ましくは、1.3~3.0が良い。とりわけ、良好な難燃性が得られる観点から三量化触媒の存在下、イソシアヌレートで変性されたウレタンフォームを得ることが好ましい。

【0014】本発明での発泡剤は、HFCを含むものであり、好ましくはHFCを10重量%以上含有するものである。かかるHFCとしては、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-365mfc)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。このうち1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-365mfc)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)が好適に用いられる。本発明の効果を損なわない範囲で併用し得る他の発泡剤としては、水(水とイソシアネートの尿素化反応で炭酸ガスを発生させる。即ち、反応型発泡剤として用いられる。)やHFC-141b等のハイドロクロロフルオロカーボンや塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素やペンタン等の低沸点炭化水素が挙げられる。又、これらは単独又は2種以上混合して用いても良い。本発明の硬質ポリウレタンフォームを得るために使用されるHFCの量は、ポリヒドロキシ化合物に対して、好ましくは10~100重量%、より好ましくは20~80重量%である。

【0015】本発明では、ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物との反応の際に触媒を添加するのが望ましい。かかる触媒としては、通常ポリウレタンフォームの製造に使用される全ての触媒が使用できる。例えば、3級アミン類のテトラメチルヘキサメチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン、トリス

(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロトリアジン等が挙げられる。又、4級アンモニウム塩や、アルカリ金属塩類のオクチル酸カリウム、酢酸カリウムや、金属化合物のオクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等が使用できる。これらは単独又は2種以上混合して用いても良い。又、その量(併用の場合は合計量)は、ポリヒドロキシ化合物に対して、好ましくは0.1~10重量%である。

【0016】また、ウレタン化反応の際に整泡剤も併用することが好ましい。かかる整泡剤としては、硬質ポリウレタンフォームの製造用として効果のあるもの全て使用できる。例えば、シリコン系界面活性剤のジメチルシロキサンとポリエーテルのブロックコポリマーが好ましい。その量はポリヒドロキシ化合物に対して、好ましくは0.1~3重量%である。

【0017】本発明では上記の成分以外に、難燃剤、可塑剤、充填剤、安定剤、着色剤及び酸化防止剤等のポリウレタンフォームに用いられる物質がいずれも使用可能である。特に難燃剤としては、含ハロゲンリン酸エステルのトリス(クロロエチル)フォスフェートやトリス(β-クロロプロピル)フォスフェート、アルキルリン酸エステルのトリブチルフォスフェートやトリブトキシエチルフォスフェートやトリエチルフォスフェート、アリールリン酸エステルのクレジルフェニルフォスフェート、ホスホン酸エステルのジエチル-N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート等を挙げることができ、その量はポリヒドロキシ化合物に対して、好ましくは5~30重量%である。

【0018】尚、本発明に於いて使用される上記化合物や添加剤については、すべて2種以上併用することが可能である。

【0019】本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造は通常公知の方法に従って行うことができるが、特にサーマルエアーレスプレー発泡機や注入発泡成形機により硬質ポリウレタンフォームを製造する方法が好適である。

【0020】本発明の硬質ウレタンフォームについては、特定なポリエステルポリオールを含有するポリヒドロキシ化合物をポリオール成分とすることにより、以下に示すようなメリットを示すものである。一般に硬質ウレタンフォームにおける燃焼システムは、フォームの発火に伴い熱分解し、可燃性の気体を発生することにより更に燃焼部分が広がり、新たにフォームを熱分解するというサイクルが考えられる。従って、燃焼部分の表面に炭化層が形成され、燃焼部の広がりを防ぐことができれば高難燃性硬質ポリウレタンフォームが得られる。これまでは、燃焼部分の表面の炭化層を形成させるには、ベンゼン環濃度(芳香族環濃度)が高い程良いと考えられてきた。しかし、本発明の硬質ウレタンフォームは、ポリエステルポリオールの酸成分として脂肪族多塩基酸、

即ちアジピン酸を用いたにもかかわらず、燃焼部分の表面炭化層の形成能力が高く、かつ、脆性が少ないことを見いだした。即ち、一般的に云われている難燃性に効果のあるフタル酸系ポリエステルポリオールに対して、高い難燃性が比較的期待できないと思われていたアジピン酸系ポリエステルポリオールを用いて、ベンゼン環濃度を制限したにも拘わらず、脆性のない高難燃性硬質ポリウレタンフォームが得ることができるということである。

【0021】また、本発明の硬質ウレタンフォームをサーマルエアースプレー発泡施工により製造する場合においては、現場で直接躯体へ吹き付けるので、工場生産のように温度制御をして脆性を防ぐことは困難である。そのため、硬質ウレタンフォームが脆性を発生しない、又は、小さいことはサーマルエアースプレー発泡においては大変重要な性能であり、本発明の硬質ポリウレタンフォームの製法としては、サーマルエアースプレー発泡機による製法が好適となる。又、注入発泡成形による製法も、本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造に於いて設定金型温度を低くできる等のメリットがあるため、有効である。尚、本発明の硬質ウレタンフォームをサーマルエアースプレー発泡法や注入発泡成形法以外の手段により製造することができることは言うまでもない。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これらに限定するものではない。また、文中の「部」、「%」は重量基準であるものとする。以下に実施例において使用した各原料を示す。

【0023】（ポリオール）

ポリオールA：ジエチレングリコールとテレフタル酸/イソフタル酸/アジピン酸から合成された水酸基価250mg KOH/gのポリエステルポリオール。テレフタル酸/イソフタル酸/アジピン酸のモル比3/4/3。

ポリオールB：ジエチレングリコールとテレフタル酸/アジピン酸から合成された水酸基価250mg KOH/gのポリエステルポリオール。テレフタル酸/アジピン酸のモル比7/3。

ポリオールC：トリエチレングリコールとテレフタル酸/イソフタル酸/アジピン酸から合成された水酸基価250mg KOH/gのポリエステルポリオール。テレフタル酸/イソフタル酸/アジピン酸のモル比3/4/3。

ポリオールD：ジエチレングリコールとアジピン酸から合成された水酸基価250mg KOH/gのポリエステルポリオール。

ポリオールE：ジエチレングリコールとテレフタル酸/イソフタル酸から合成された水酸基価250mg KOH/gのポリエステルポリオール。テレフタル酸/イソフタル酸のモル比3/7。

ポリオールF：ジエチレングリコールとテレフタル酸/

イソフタル酸から合成された水酸基価350mg KOH/gのポリエステルポリオール。テレフタル酸/イソフタル酸のモル比3/7。

ポリオールG：ジチレングリコールとオルトフタル酸から合成された水酸基価250mg KOH/gのポリエステルポリオール。

ポリオールH：エチレンジアミンにプロピレンオキシドを付加した水酸基価500mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

ポリオールI：エチレンジアミンにプロピレンオキサイド/エチレンオキサイドを付加した水酸基価450mg KOH/gのポリエーテルポリオール。プロピレンオキサイド/エチレンオキサイドのモル比1/1。

ポリオールJ：ペンタエリスリトールにプロピレンオキサイドを付加した水酸基価600mg KOH/gのポリエーテルポリオール。

【0024】（ポリイソシアネート化合物）

クルードMDI（A）：日本ポリウレタン製、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート コロネート1130

NCO含量=31.6wt%

クルードMDI（B）：日本ポリウレタン製、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート ミリオネート MR-200

NCO含量=30.8wt%

【0025】難燃剤：大八化学(株)製 トリス（β-クロロプロピル）フォスフェートTMCP P

整泡剤：東レシリコン(株)製 SH-193（ジメチルシロキサンとポリエーテルのブロックコポリマー）

触媒

触媒A：東ソー(株)製 トリエチレンジアミン

触媒B：エアープロダクト(株)製 トリス（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロトリアジン

触媒C：大日本インキ化学(株)製 オクチル酸カリウム（加74分15wt%）

触媒D：大日本インキ化学(株)製 オクチル酸鉛（鉛分20wt%）

触媒E：カオー(株)製 テトラメチルヘキサメチレンジアミン

発泡剤

発泡剤A：セントラル硝子(株)製 HFC-245fa（1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン）

発泡剤B：ソルベイ(株)製 HFC-365mfc（1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン）

発泡剤C：ダイキン(株)製 HCFC-141b（1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン）（注）オゾン層を破壊。

【0026】実施例1～12および比較例1～8

表1～4に示す配合表に従って、15℃の配合液（A液）とクルードMDI（B液）の2成分を用意した。A液/B液の配合比はNCO/OH=1.7（当量比）と

なるよう決定した。以下に示す脆性および難燃性の各試験により硬質ウレタンフォームを評価した。

(脆性評価法) A液を30gカップに計量し、決められた量のB液を投入し3500rpmで3秒間攪拌した。直ちに厚さ10mmのアルミ板上に落としフリー発泡させ硬質ウレタンフォームを得た。6分後、発泡した円形の硬質ウレタンフォームの端部を指触により脆性を評価した。尚、アルミ板、室温とも20℃で評価を行った。

○: 全く脆性なし

△: やや脆性あり

×: 脆性あり

××: 極めて脆性強い

(難燃性評価法) A液を120gカップに計量し、決められた量のB液を投入し3500rpmで3秒間攪拌した。直ちに240×200×100mmの木箱に注ぎフリー発泡させた。1日以上放置後、フォームのコア部を40×30×50mmの大きさに切りだし、これを試験体とした。燃焼試験は、JIS A 9511の燃焼試験(測定方法B)の装置を用い、金網上に試験体の30×40mm面を下面にして置き1分間燃焼させ、重量保持率を測定した。

【0027】実施例13～16および比較例9～10
表5に示す配合表に従って配合液(A液)とクルードMDI(B液)の2成分を用意した。サーマルエアーレス混合タイプのスプレー発泡機としてガスマーFF160.0(ガスマー社製)を用い、A液/B液の配合比をVol比 100/100でメインポンプから圧送し、駆体(ベニヤ板あるいはスレート板)に吹き付けて硬質ウレタンフォームを得た。尚、施工温度は20℃とし、駆体温度も20℃に設定した。発泡機のA、B液の設定温度(ホース)は、38℃、エアーポンプの空気圧は4kg/cm²で、A、Bのライン圧力は50～70kg/cm²とした。以下に示す脆性および難燃性の各試験により硬質ウレタンフォームを評価した。

(脆性評価法) スレート板に1層(3～5mm)硬質ウレタンフォームを吹き付け、6分後、指触により脆性を評価した。尚、施工温度は20℃とし、駆体温度も20℃

に設定して評価を行った。

(難燃性評価法/A) ベニヤ板に総厚み100～120mm(5～6層重ね)吹き付け、硬質ウレタンフォームを得た。1日以上放置後、フォームのコア部を40×30×50mmの大きさに切りだし、これを試験体とした。燃焼試験は、JIS A 9511の燃焼試験(測定方法B)の装置を用い、金網上に試験体の30×40mm面を下面にして置き1分間燃焼させ、重量保持率を測定した。

10 (難燃性評価法/B) スレート板に総厚み20mm(2層重ね)に吹き付け、硬質ウレタンフォームを得た。1日以上放置後、99×99mmに切り出し、建築基準法の難燃材料の発熱性試験(コーンカロリー試験)を行い、5分間の総発熱量を求めた。尚、試験方法は、財)日本建築総合試験所の評価方法に従った。

【0028】実施例17～18および比較例11

表6に示す配合表に従って、15℃の配合液(A液)とクルードMDI(B液)の2成分を用意した。A液/B液の配合比はNCO/OH=2.5となるよう決定した。以下に示す脆性および難燃性の各試験により硬質ウレタンフォームを評価した。

(接着強度測定法) 380×380×40mmの型の下面に0.4mmの鋼板を置き50℃に温調した。決められた配合比でA液とB液を10秒間攪拌し、成形密度が40kg/m³になるよう調整して型に注入し、15分で脱型した。1日以上放置後JIS A 9526の接着強度測定方法に従い、ウレタンフォーム/鋼板の接着強度を測定した。

30 (難燃性評価法) 上記接着強度測定法で作成したウレタンフォームを1日以上放置後、フォームのコア部を40×30×50mmの大きさに切りだし、これを試験体とした。燃焼試験は、JIS A 9511の燃焼試験(測定方法B)の装置を用い、金網上に試験体の30×40mm面を下面にして置き1分間燃焼させ、重量保持率を測定した。

【0029】

【表1】

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
配合液 (A液)	ポリオールA	DEG/PA-IPA-AA	60					
	ポリオールB	DEG/PA-AA		60				
	ポリオールC	TED/PA-IPA-AA			60			
	ポリオールD	DEG/MA				18	42	60
	ポリオールE	DEG/PA-IPA				42	18	
	ポリオールF	DEG/PA-IPA						
	ポリオールG	DEG/OPA						
	ポリオールH	EDA/PO	25	25	25	25	25	25
	ポリオールI	EDA/PO-EO	15	15	15	15	15	15
	難燃剤	TMCPP	20	20	20	20	20	20
	整泡剤	SH-180	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A	TEDA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	触媒B	S+リタン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	触媒C	K-Ox	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	発泡剤A	HFO-245%	39	39	39	39	39	39
	水		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
B液	C-MDI(A)	C-1130	175.7	175.7	175.7	175.7	175.7	175.7
NCO/OH比			1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
全ヒドロキシ化合物中のポリイソテルホリ オールの含有量(wt%)			60	60	60	60	60	60
全ポリイソテルホリオール中のベンゼン環濃 度(mol/kg)			2.32	2.32	1.70	2.27	0.97	0
脆性評価(指触判定)			○	○	◎	○	◎	◎
難燃性評価(重量保持率%)			40.8	42.1	34.8	38.9	32.2	29.7
フリー発泡フォームのコア密度(kg/m ³)*			26.7	26.3	26.6	26.5	26.8	26.9

*)難燃性評価用フォームサンプルから測定

【0030】

【表2】

			比較例			
			1	2	3	4
配合液 (A液)	ポリオールA	DEG/PA-IPA-AA				
	ポリオールB	DEG/PA-AA				
	ポリオールC	TED/PA-IPA-AA				
	ポリオールD	DEG/MA				
	ポリオールE	DEG/PA-IPA		60		30
	ポリオールF	DEG/PA-IPA			60	
	ポリオールG	DEG/OPA	60			
	ポリオールH	EDA/PO	25	25	25	40
	ポリオールI	EDA/PO-EO	15	15	15	30
	難燃剤	TMCPP	20	20	20	20
	整泡剤	SH-180	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A	TEDA	0.3	0.3	0.3	0.3
	触媒B	S+リタン	1.0	1.0	1.0	1.0
	触媒C	K-Ox	1.5	1.5	1.5	1.5
	発泡剤A	HFO-245%	39	39	39	39
	水		1.5	1.5	1.5	1.5
B液	C-MDI(A)	C-1130	175.7	175.7	199.9	202.9
NCO/OH比			1.7	1.7	1.7	1.7
全ヒドロキシ化合物中のポリイソテルホリ オールの含有量(wt%)			60	60	60	30
全ポリイソテルホリオール中のベンゼン環濃 度(mol/kg)			3.24	3.24	2.84	3.24
脆性評価(指触判定)			×	×	×	△
難燃性評価(重量保持率%)			19.8	40.3	35.7	23.4
フリー発泡フォームのコア密度(kg/m ³)*			26.4	26.5	28.6	28.8

*)難燃性評価用フォームサンプルから測定

【0031】

【表3】

			実施例					
			7	8	9	10	11	12
配合液 (A液)	ポリオールA	DEG/PA-IPA-AA	60					
	ポリオールB	DEG/PA-AA		60				
	ポリオールC	TED/PA-IPA-AA			60			
	ポリオールD	DEG/AA				18	42	60
	ポリオールE	DEG/PA-IPA				42	18	
	ポリオールF	DEG/PA-IPA						
	ポリオールG	DEG/oPA						
	ポリオールH	EDA/PO	25	25	25	25	25	25
	ポリオールI	EDA/PO-EO	15	15	15	15	15	15
	難燃剤	T-MCPP	20	20	20	20	20	20
	発泡剤	SH-180	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A	TEDA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	触媒B	S-リジン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	触媒C	K-Ox	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	発泡剤B	HFD-305mfc	43	43	43	43	43	43
	水		1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5
B液	C-MDI(A)	C-1130	175.7	175.7	175.7	175.7	175.7	175.7
NCO/OH比			1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
全ヒドロキシ化合物中のポリエステルポリオール含有量(wt%)			60	80	60	60	60	60
全ポリエステルポリオール中のベンゼン環濃度(mol/kg)			2.32	2.32	1.70	2.27	0.97	0
脆性評価(指触判定)			○	○	◎	○	◎	◎
難燃性評価(重量保持率%)			36.6	36.3	31.2	35.1	28.9	28.4
フリー発泡フォームのコア密度(kg/m ³)*			26.9	26.8	27.0	26.7	27.1	27.0

*)難燃性評価用フォームサンプルから測定

【0032】

【表4】

			比較例			
			5	6	7	8
配合液 (A液)	ポリオールA	DEG/PA-IPA-AA				
	ポリオールB	DEG/PA-AA				
	ポリオールC	TED/PA-IPA-AA				
	ポリオールD	DEG/AA				
	ポリオールE	DEG/PA-IPA		60		30
	ポリオールF	DEG/PA-IPA			60	
	ポリオールG	DEG/oPA	60			
	ポリオールH	EDA/PO	25	25	25	40
	ポリオールI	EDA/PO-EO	15	15	15	30
	難燃剤	T-MCPP	20	20	20	20
	発泡剤	SH-180	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A	TEDA	0.3	0.3	0.3	0.3
	触媒B	S-リジン	1.0	1.0	1.0	1.0
	触媒C	K-Ox	1.5	1.5	1.5	1.5
	発泡剤B	HFD-305mfc	43	43	43	43
	水		1.5	1.5	1.5	1.5
B液	C-MDI(A)	C-1130	175.7	175.7	199.9	202.9
NCO/OH比			1.7	1.7	1.7	1.7
全ヒドロキシ化合物中のポリエステルポリオール含有量(wt%)			60	60	60	30
全ポリエステルポリオール中のベンゼン環濃度(mol/kg)			3.24	3.24	2.84	3.24
脆性評価(指触判定)			×	×	×	△
難燃性評価(重量保持率%)			16.0	36.9	32.1	22.3
フリー発泡フォームのコア密度(kg/m ³)*			26.6	26.3	28.6	29.3

*)難燃性評価用フォームサンプルから測定

【0033】

【表5】

			実施例				比較例	
			13	14	15	16	9	10
配合液 (A 液)	ポリオールA	DEG/PA-1PA-AA	60	60	60			
	ポリオールB	DEG/PA-AA				60		
	ポリオールE	DEG/PA-1PA					60	60
	ポリオールH	EDA/PO	25	25	25	25	25	25
	ポリオールI	EDA/PO-EO	15	15	15	15	15	15
	難燃剤	TMCPP	20	20	20	20	20	20
	整泡剤	SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A	TEOA	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	触媒B	S-1777	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	触媒C	K-Ox	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	触媒D	Pb-Ox	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3
	発泡剤A	HFC-245a	39		20.5	39	39	
	発泡剤B	HFC-365 HFC		43	20.5			34
	発泡剤C	HFC-141b						
B液	C-MDI(A)	C-1130	173.3	177.1	176.0	173.3	173.3	168.1
NCO/OH比			1.68	1.71	1.69	1.68	1.68	1.63
全ヒドロキシ化合物中のポリエステルポリオール含有量(wt%)			60	60	60	60	60	60
全ポリエステルポリオール中のベンゼン環濃度(mol/kg)			2.32	2.32	2.32	2.32	3.24	3.24
脆性評価(指触判定)			◎	◎	◎	◎	×	◎
難燃性評価/A(重量保持率%)			44.1	40.6	42.3	44.6	42.7	43.4
フォームコア密度(kg/m ³) *			29.8	28.6	30.2	29.2	29.3	29.1
難燃性評価/B(総発熱量 MJ/m ²)			6.2	7.0	6.8	6.2	6.7	6.5

*) 難燃性評価/A用フォームサンプルから測定

【0034】

【表6】

			実施例		比較例
			17	18	11
配合液 (A 液)	ポリオールA	DEG/PA-1PA-AA	75		
	ポリオールB	DEG/PA-AA		75	
	ポリオールE	DEG/PA-1PA			75
	ポリオールJ	ベンジジン-8/PO	25	25	25
	難燃剤	TMCPP	25	25	25
	整泡剤	SH-193	3	3	3
	触媒B	S-1777	0.5	0.5	0.5
	触媒C	K-Ox	1.0	1.0	1.0
	触媒E	TMCDA	0.2	0.2	0.2
	発泡剤A	HFC-245a	70	70	70
	水		1.3	1.3	1.3
B液	C-MDI(B)	MR-200	255.6	255.5	255.5
NCO/OH比			2.5	2.5	2.5
全ヒドロキシ化合物中のポリエステルポリオール含有量(wt%)			75	75	75
全ポリエステルポリオール中のベンゼン環濃度(mol/kg)			2.32	2.32	3.24
接着強度(kg/cm ²)			1.9	1.7	0.4
難燃性評価(重量保持率%)			60.8	62.8	62.5

【0035】

【発明の効果】本発明によると、発泡剤としてオゾン層破壊しないハイドロフルオロカーボン (HFC) を用いた場合でも、難燃性を低下させずに、脆性の増大による自己接着性低下の問題のない硬質ウレタンフォームを提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA07 DA01 DB03 DB07 DF16
DF17 DF20 DF22 DF33 DG02
DG03 DG04 DG05 DG06 DG14
DG16 DG22 DH02 DH06 DJ01
DJ08 DJ12 HA01 HA07 HC03
HC12 HC61 HC64 HC67 HC71
KA01 KB02 KC02 KC18 KC23
KD02 KD12 KE02 NA02 NA03
NA07 NA08 QC01 QD03 QD06
RA15

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN

AN 1999-591914 [51] WPINDEX

DNC C1999-173112

TI Production of rigid polyurethane foam with low thermal conductivity,
useful for making composite or in-situ foaming.

DC A25 A60 E19

IN HAYAMA, Y; HOLLE, J; KNORR, G; ROTERMUND, U; SEIFERT, H

PA (BADI) BASF AG

CYC 28

PI DE 19817507 A1 19991021 (199951)* 12 C08G018-48

EP 952169 A1 19991027 (199951) GE C08G018-48

R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT
RO SE SI

JP 11343326 A 19991214 (200009) 13 C08G018-48 <--

KR 99083321 A 19991125 (200055) C08G018-28

MX 9903649 A1 20020101 (200362) C08G018-08

ADT DE 19817507 A1 DE 1998-1017507 19980420; EP 952169 A1 EP 1999-107084
19990412; JP 11343326 A JP 1999-112507 19990420; KR 99083321 A KR
1999-13898 19990420; MX 9903649 A1 MX 1999-3649 19990420

PRAI DE 1998-19817507 19980420

IC ICM C08G018-08; C08G018-28; C08G018-48

ICS C08G018-32; C08G018-50; C08G018-66; C08G018-76; C08J009-14;

C08L075-04; F25D023-08

/ BINARY DATA / 20041013-4001.TIF

AB DE 19817507 A UPAB: 19991207

NOVELTY - In the production of rigid polyurethane foam by reacting (a)
(modified) organic polyisocyanates with (b) compound(s) of mol. wt. over
400 containing not less than 2 reactive H atoms and optionally (c)
H-functional low-molecular chain extenders and/or crosslinking agents of
mol. wt. less than 400 in the presence of (d) blowing agents, (e)
catalysts and optionally (f) additives, component (b) contains
(cyclo)alkyl-, aralkyl-, benzyl- and/or aryl-(alkoxy)alkanol(s) (I).

DETAILED DESCRIPTION - In the production of rigid polyurethane (PUR)
foam with low thermal conductivity by reacting:

(a) organic and/or modified organic polyisocyanates with

(b) compound(s) containing not less than 2 reactive hydrogen (H)

atoms and having a molecular weight of over 400 g/mole and optionally

(c) H-functional low-molecular chain extenders and/or crosslinking agents of molecular weight less than 400 g/mole in the presence of

(d) blowing agents,

(e) catalysts and optionally

(f) additives

component (b) contains (cyclo)alkyl-, aralkyl-, benzyl- and/or aryl-(alkoxy)alkanol(s) of formula (I).

R, R' = (m)ethyl, 3-6 carbon (C) alkyl or hydrogen (H);

R' may also = benzyl;

n = 0-4;

m, o = 1-3;

X = n-, iso-, neo- or cycloalkyl, aralkyl, benzyl or aryl; and

m + o = 4.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for the use of compounds (I) in the production of rigid PUR foam with reduced thermal conductivity.

USE - The PUR foam is used as intermediate layer for composites and for in-situ foaming in refrigeration unit housings or heating elements (all claimed), especially refrigerators, freezers and hot water tanks. It is also useful for insulating heated materials, as engine cover and as pipe insulation.

ADVANTAGE - The use of alcohols (I) reduces the thermal conductivity to less than 18 mW/mK. Toxic and/or environmentally harmful blowing agents can be avoided. The polyol and polyisocyanate components are stable, whilst the reaction mixture has very good flow, cures without shrinking and give a strong bond to the covering layer when foamed in situ.

Dwg. 0/0

FS CPI

FA AB; GI; DCN

MC CPI: A05-G01A; A05-G01C; A08-B01; A10-D; A11-B06; A12-D04; A12-R06;
E10-G02H2; E10-H04A3; E10-J02A2; E10-J02D2; E10-J02D3

START LOCAL KERMIT RECEIVE PROCESS

BINARY DATA HAVE BEEN DOWNLOADED TO MULTIPLES FILES 'IMAGE_{nnn}.TIF'

